

PCT/JP 2004/011043

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

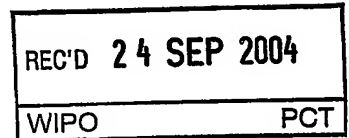
02.8.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 8月25日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-299736  
[ST. 10/C]: [JP 2003-299736]



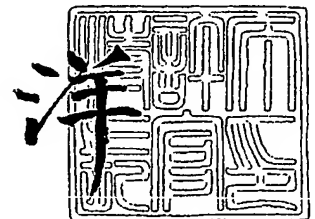
出 願 人  
Applicant(s): 旭電化工業株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3081615

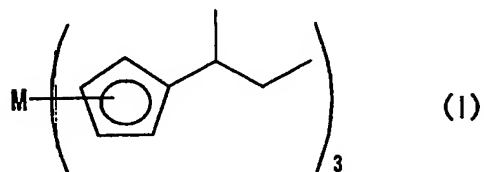
【書類名】 特許願  
【整理番号】 AA0335  
【提出日】 平成15年 8月25日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C01F 17/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 旭電化工業株式会社内  
    【氏名】 芳仲 篤也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 旭電化工業株式会社内  
    【氏名】 佐藤 宏樹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 旭電化工業株式会社内  
    【氏名】 藤本 竜作  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000387  
    【氏名又は名称】 旭電化工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100076532  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 羽鳥 修  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 013398  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9711274

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

下記一般式 (I) で表される希土類金属のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体

## 【化 1】



(式中、Mは、希土類金属原子を表す。)

## 【請求項 2】

上記一般式 (I) において、Mがイットリウムである請求項 1 に記載のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体。

## 【請求項 3】

上記一般式 (I) において、Mがランタンである請求項 1 に記載のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体。

## 【請求項 4】

上記一般式 (I) において、Mがプラセオジウムである請求項 1 に記載のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体。

## 【請求項 5】

上記一般式 (I) において、Mがエルビウムである請求項 1 に記載のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体。

## 【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体を含有してなる薄膜形成用原料。

## 【請求項 7】

請求項 6 記載の薄膜形成用原料を気化させて得たトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体を含有する蒸気を基体上に導入し、これを分解及び／又は化学反応させて基体上に希土類金属含有薄膜を形成する薄膜の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】希土類金属錯体、薄膜形成用原料及び薄膜の製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、第二ブチルシクロペンタジエンを配位子とした新規な希土類金属錯体、該希土類金属錯体を含有してなる薄膜形成用原料、及び該薄膜形成用原料を用いた希土類金属含有薄膜の製造方法に関する。本発明の新規な希土類金属錯体は、薄膜形成用材料、特に化学気相成長（以下、単にCVDと記載することもある）用原料に有用であり、本発明の薄膜形成用原料を用いて製造された希土類金属含有薄膜は、電子部品の部材、光学ガラスを用いた光通信デバイスの部材等に有用である。

## 【背景技術】

## 【0002】

希土類金属を含有する薄膜は、高誘電体キャパシタ、強誘電体キャパシタ、ゲート絶縁膜、超電導薄膜等の電子部品の部材やレーザ発信器、光ファイバ、光導波路、光増幅器、光スイッチ等の光学ガラスを用いた光通信デバイスの部材として用いられている。

## 【0003】

上記の薄膜の製造方法としては、火焰堆積法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、塗布熱分解法やゾルゲル法等のMOD法、化学気相成長法等が挙げられるが、組成制御性及び段差被覆性に優れること、量産化に適すること、並びにハイブリッド集積が可能であること等多くの長所を有しているので、ALD (Atomic Layer Deposition) 法を含む化学気相成長法が最適な製造プロセスである。

## 【0004】

MOD法やCVD法においては、薄膜に希土類金属を供給するプレカーサとして、有機金属化合物が用いられている。シクロペンタジエニル錯体は、比較的大きな蒸気圧を有するので、特に気化工程を有する方法のプレカーサとして使用されている。例えば、下記特許文献1には、希土類金属のトリスアルキルシクロペンタジエニル錯体を用いたCVD法が報告されている。これには、アルキル基として第二ブチル基が記載されているが、第二ブチルシクロペンタジエンを用いた錯体については例示がなく、錯体の製造、物性評価及び薄膜作成の記載もない。また、下記特許文献2には、揮発特性の良好なエチルシクロペンタジエンを用いた錯体が報告されている。しかし、これらは全て固体であり、CVD用原料として用いるには供給の面で不便である。また、下記特許文献2に記載のエチルシクロペンタジエニル錯体は、アルゴン中での示差熱分析結果をみると揮発残渣が20質量%程度あるので、耐熱性に問題を有している。

## 【0005】

また、希土類金属のトリスアルキルシクロペンタジエニル錯体で室温で液体のものとしては、トリス（ブチルシクロペンタジエニル）イットリウム、トリス（ブチルシクロペンタジエニル）プラセオジウム、トリス（ブチルシクロペンタジエニル）エルビウムが知られている。しかし、これらは、分子量増加による揮発性の低下という問題があった。

## 【0006】

【特許文献1】米国特許第4882206号明細書

【特許文献2】特開2002-338590号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

解決しようとする問題点は、上述したように、希土類金属を含有する薄膜を製造する際に原料として用いることができる原料供給性、耐熱性及び揮発性に優れた希土類金属錯体がこれまでなかったということである。

## 【0008】

従って、本発明の目的は、耐熱性及び揮発性に優れた薄膜形成用原料に適した液体の希土類金属錯体、該希土類金属錯体を含有する薄膜形成用原料、及び該薄膜形成用原料を用い

た薄膜の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

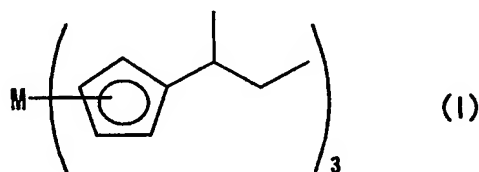
本発明者等は、検討を重ねた結果、置換基に第二ブチル基を導入した第二ブチルシクロペンタジエンを配位子とした希土類金属錯体が上記課題を解決し得ることを知見し、本発明に到達した。

【0010】

即ち、本発明は、下記一般式 (I) で表される希土類金属のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体、これを含むなる薄膜形成用原料及び該薄膜形成用原料を用いて希土類金属含有薄膜を形成する薄膜の製造方法を提供するものである。

【0011】

【化1】



(式中、Mは、希土類金属原子を表す。)

【発明の効果】

【0012】

本発明の第二ブチルシクロペンタジエンを配位子とした希土類金属錯体は、室温で液体であり、熱安定性が良好であるので、薄膜形成用原料、特にCVD用原料として有用である。また、これを用いることでCVD法による希土類金属含有薄膜の良好な製造方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明に係る上記一般式 (I) は、希土類金属原子 1 つに第二ブチルシクロペンタジエンが 3 つ配位した希土類金属錯体を表すものである。上記一般式 (I) において、第二ブチル基は、光学活性部位を有する基であるが、特に R 体と S 体とにより区別されるものではなく、そのどちらでもよく、R 体と S 体とが混合されていてもよい。また、M で表される希土類金属原子としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムが挙げられる。

【0014】

本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体は、周知の化合物である他のアルキルシクロペンタジエニル錯体と比較して、CVD用原料として特に有用である。

CVD用原料としての本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体の有用性を以下に説明する。

【0015】

まず、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体は、液体であるので有用である。CVD法やALD法において、原料供給には液体状態での使用が操作上容易であるので、原料には流動性が求められている。この場合、原料を有機溶媒に溶解させて溶液として用いる方法と原料を融点以上の温度に加熱して用いる方法とが想定される。しかし、原料が室温で固体であると、いずれの方法においても、原料供給量の変化等の供給系内での固相析出による問題を回避するのが困難となる。

## 【0016】

アルキル置換基を有するシクロペンタジエニルを用いた希土類金属錯体としては、例えば、トリスエチルシクロペンタジエニル錯体、トリスイソプロピルシクロペンタジエニル錯体が挙げられる。トリスエチルシクロペンタジエニル錯体の融点は、例えば、Y錯体が48～51℃、La錯体が93～95℃、Pr錯体が70～73℃、Er錯体が55～58℃である。また、トリスイソプロピルシクロペンタジエニル錯体の融点は、Pr錯体は50～54℃、Erが63～65℃、La錯体は室温で液体である。これに対し、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体は、Y錯体、La錯体、Pr錯体及びEr錯体のいずれも、室温で液体である。

## 【0017】

次に、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体は、熱安定性が良好であるので有用である。CVD用原料は、原料供給時及び／又は気化時に加熱されるが、熱安定性が不十分であると、製造される薄膜への希土類元素の供給が経時的に減少し、薄膜組成のコントロールが困難になり、また、CVD系内の分解物の付着や汚染による不具合も発生する。後記の実施例に、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体のTG測定時の揮発残渣を示した。340℃近辺の揮発残渣は1質量%以下である。このことは、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体が熱分解することなく揮発したことを示すものである。

## 【0018】

さらに、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体は、揮発性が良好であるので有用である。分子量が同じで液体であるトリスブチルシクロペンタジエニル錯体と比較して、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体は揮発性に優れるという特徴がある。

## 【0019】

本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体は、その製造方法により特に制限されることはなく、周知の反応を応用して製造することができる。製造方法としては、例えば、第二ブチルシクロペンタジエニルナトリウム、第二ブチルシクロペンタジエニルカリウム等のアルカリ金属錯体と、希土類金属の三塩化物、三臭化物等のハロゲン化物との塩交換反応により合成する方法が挙げられる。

## 【0020】

本発明の薄膜形成用原料は、上述した本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体を薄膜形成の金属源化合物として含有するものであり、その形態は、該薄膜形成用原料が用いられる薄膜の製造方法（例えば、火焰堆積法、イオンプレーティング法、塗布熱分解法やゾルゲル法等のMOD法、ALD法を含む化学気相成長法）によって異なる。本発明の薄膜形成用原料は、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体の物性から、化学気相成長用原料として特に有用である。

## 【0021】

本発明の薄膜形成用原料が化学気相成長（CVD）用原料である場合、その形態は使用されるCVD法の輸送供給方法等の手法により適宜選択されるものである。

## 【0022】

上記の輸送供給方法としては、CVD用原料を原料容器中で加熱及び／又は減圧することにより気化させ、必要に応じて用いられるアルゴン、窒素、ヘリウム等のキャリアガスと共に堆積反応部へと導入する気体輸送法、CVD用原料を液体又は溶液の状態で気化室まで輸送し、気化室で加熱及び／又は減圧することにより気化させて、堆積反応部へと導入する液体輸送法がある。気体輸送法の場合は、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体そのものがCVD用原料となり、液体輸送法の場合は、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体そのもの又は該錯体を有機溶剤に溶かした溶液がCVD用原料となる。

## 【0023】

また、多成分系のCVD法においては、CVD用原料を各成分独立で気化、供給する方

法（以下、シングルソース法と記載することもある）と、多成分原料を予め所望の組成で混合した混合原料を気化、供給する方法（以下、カクテルソース法と記載することもある）がある。カクテルソース法の場合、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体と他の成分のプレカーサとの混合物或いは混合溶液がCVD用原料である。

#### 【0024】

上記のCVD用原料に使用する有機溶剤としては、特に制限を受けることはなく周知一般の有機溶剤を用いることが出来る。該有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシエチル等の酢酸エステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテルアルコール類；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類；メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン類；ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、エチルシクロヘキサノール、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；1-シアノプロパン、1-シアノブタン、1-シアノヘキサン、シアノシクロヘキサノール、シアノベンゼン、1,3-ジシアノプロパン、1,4-ジシアノブタン、1,6-ジシアノヘキサン、1,4-ジシアノシクロヘキサノール、1,4-ジシアノベンゼン等のシアノ基を有する炭化水素類；ピリジン、ルチジンが挙げられ、これらは、溶質の溶解性、使用温度と沸点及び引火点との関係等により、単独で又は二種類以上の混合溶媒として用いられる。これらの有機溶剤を使用する場合、該有機溶剤中における本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体及び他の成分のプレカーサの合計量は、0.01～2.0モル/リットル、特に0.05～1.0モル/リットルとなるようにするのが好ましい。

#### 【0025】

また、多成分系のCVD法の場合において本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体と共に用いられる他の成分のプレカーサとしては、特に制限を受けず、CVD用原料に用いられている周知一般のプレカーサを用いることができ、その使用量は、所望の薄膜組成を与える量を選択することができる。

#### 【0026】

上記のプレカーサとしては、アルコール化合物、グリコール化合物、 $\beta$ -ジケトン及びシクロペンタジエン化合物等から選択される一種類又は二種類以上の有機配位化合物と金属との化合物が挙げられる。該金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、珪素等が挙げられる。

#### 【0027】

また、上記のCVD用原料には、必要に応じて、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体及び他のプレカーサに安定性を付与するため、求核性試薬を含有させてもよい。該求核性試薬としては、グライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム等のエチレングリコールエーテル類、18-クラウン-6、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、24-クラウン-8、ジシクロヘキシル-24-クラウン-8、ジベンゾ-24-クラウン-8等のクラウンエーテル類、エチレンジアミン、N,N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、1,1,4,7,7-ペンタメチルジエチレントリアミン、1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン等のポリアミン類、サイクラム、サイクレン等の環状ポリアミン類、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-2-メトキシエチル等の $\beta$ -ケトエステル類または $\beta$ -ジケトン

類等が挙げられ、安定剤としてのこれらの求核性試薬の使用量は、金属化合物 1 モルに対して 0.1 モル～10 モルの範囲で使用され、好ましくは 1～4 モルで使用される。

#### 【0028】

本発明の薄膜の製造方法は、本発明の薄膜形成用原料を CVD 用原料として用いた化学気相成長 (CVD) 法によるものである。CVD 法とは、気化させた原料と必要に応じて用いられる反応性ガスとを基体、例えば基板上に導入し、次いで、原料を基体上で分解及び／又は反応させて薄膜を基体上に成長、堆積させる方法を指す。本発明の薄膜の製造方法は、原料の輸送供給方法、堆積方法、製造条件、製造装置等については、特に制限を受けるものではなく、周知一般の条件、方法等を用いることができる。

#### 【0029】

必要に応じて用いられる上記の反応性ガスとしては、例えば、酸化性のものとしては、酸素、オゾン、二酸化窒素、一酸化窒素、水蒸気、過酸化水素等が挙げられ、還元性のものとしては水素が挙げられ、また、窒化物を製造するものとしては、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、アルキレンジアミン等の有機アミン化合物、ヒドラジン、アンモニア等が挙げられる。

#### 【0030】

また、上記の輸送供給方法としては、前記の気体輸送法、液体輸送法、シングルソース法、カクテルソース法等が挙げられる。

#### 【0031】

また、上記の堆積方法としては、原料ガス又は原料ガスと反応性ガスを熱のみにより反応させ薄膜を堆積させる熱 CVD、熱及びプラズマを使用するプラズマ CVD、熱及び光を使用する光 CVD、熱、光及びプラズマを使用する光プラズマ CVD、CVD の堆積反応を素過程に分け、分子レベルで段階的に堆積を行う ALD (Atomic Layer Deposition) 等が挙げられる。

#### 【0032】

また、上記の製造条件としては、反応温度 (基板温度)、反応圧力、堆積速度等が挙げられる。反応温度については、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体が充分に反応する温度である 160℃ 以上が好ましく、250℃～800℃ がより好ましい。また、反応圧力は、熱 CVD 及び光 CVD の場合、大気圧～10 Pa が好ましく、プラズマを使用する場合は、10～2000 Pa が好ましい。また、堆積速度は、原料の供給条件 (気化温度、気化圧力)、反応温度、反応圧力によりコントロールすることが出来る。堆積速度は、大きいと得られる薄膜の特性が悪化する場合があり、小さいと生産性に問題を生じる場合があるので、0.5～5000 nm/分 が好ましく、1～1000 nm/分 がより好ましい。また、ALD の場合は、所望の膜厚が得られるようにサイクルの回数で膜厚がコントロールされる。

#### 【0033】

また、本発明の薄膜の製造方法においては、薄膜堆積の後に、より良好な電気特性を得るためにアニール処理を行ってもよく、段差埋め込みが必要な場合には、リフロー工程を設けてもよい。この場合の温度は、600～1200℃ であり、700～1000℃ が好ましい。

#### 【0034】

本発明の薄膜形成用原料を用いた本発明の薄膜の製造方法により製造される薄膜は、他の成分のプレカーサ、反応性ガス及び製造条件を適宜選択することにより、酸化物セラミックス、窒化物セラミックス、ガラス等の所望の種類の薄膜とすることができる。これらの薄膜の用途としては、例えば、酸化物セラミックスを利用するものとして、半導体用高誘電キャパシタ膜、半導体用ゲート絶縁膜、半導体用強誘電キャパシタ膜、超電導体薄膜等が挙げられ、窒化物セラミックスを利用するものとして、半導体用バリア層等が挙げられ、ガラスを利用するものとして、光ファイバ、光導波路、光増幅器、光スイッチ等の光学ガラス等が挙げられる。

#### 【0035】



製造される薄膜の種類としては、例えば、 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ で表される希土類金属の酸化物薄膜；希土類金属とアルミニウム及び／又は珪素との複合酸化物薄膜；希土類金属とジルコニウム及び／又はハフニウムとの複合酸化物薄膜；希土類金属と珪素とジルコニウム及び／又はハフニウムとの複合酸化物薄膜；希土類金属とタンタル及び／又はニオブとの複合酸化物薄膜；希土類金属と珪素とタンタル及び／又はニオブとの複合酸化物薄膜；希土類金属をドーブした強誘電体複合酸化物薄膜（チタン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸ビスマス、これらの組成にさらに珪素が含有されたもの）；希土類金属をドーブした酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ゲルマニウム及びチタン化合物からなる群から選択される1種以上からなるシリカ系ガラス；希土類金属をドーブしたフッ化ジルコニウム、フッ化バリウム、フッ化ランタン、フッ化アルミニウム及びフッ化ナトリウムからなる群から選択される1種以上からなるフッ化物ガラス；希土類金属をドーブしたテルライトガラス、硼酸ガラス、カルコゲナイトガラス、硫化物ガラス、ビスマス系ガラス、リン酸珪酸ガラス、硼酸珪酸ガラスが挙げられる。

#### 【実施例】

##### 【0036】

以下、実施例及び評価例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例等によって何ら制限を受けるものではない。

実施例1～4は、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体の実施例を示し、実施例5～8は、実施例1～4で得られた本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体を用いた本発明の薄膜形成用材料及び該薄膜形成用材料を用いた本発明の薄膜の製造方法の実施例を示す。また、評価例においては、実施例1、3及び4で得られた本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体及び比較化合物それぞれについて、蒸気圧測定を行った。

##### 【0037】

【実施例1】 トリス（第二ブチルシクロペンタジエニル）イットリウムの製造

乾燥アルゴン置換した反応フラスコにヘキサンで十分に洗浄したナトリウムハイドライド0.948mol及びテトラヒドロフラン30mlを仕込み、10℃以下の温度で第二ブチルシクロペンタジエン（ラセミ体）0.948molを滴下した。滴下後30℃でガスの発生がなくなるまで攪拌して溶液を得た。該溶液を10℃以下に冷やし、これを三塩化イットリウム0.190mol及びテトラヒドロフラン30mlに反応系の温度が10℃を超えないように冷却しながら加えた。10時間室温で攪拌後、溶媒を留去して残渣を得た。該残渣にトルエン600mlを加え、固相を濾別した。得られた濾液を減圧留去により脱溶媒した後、遮光蒸留装置を用いて減圧蒸留を行った。35Pa、留出蒸気温度169～175℃のフラクションから黄色液体を39.4g（収率46%）得た。得られた黄色液体について分析を行ったところ、該黄色液体は目的物であるトリス（第二ブチルシクロペンタジエニル）イットリウムと同定された。分析結果を以下に示す。

##### 【0038】

（分析結果）

（1）元素分析（CH：CHNアナライザー、金属分析：ICP-MS）

炭素71.0質量%（理論値71.67質量%）、水素8.62質量%（理論値8.69質量%）、イットリウム19.5質量%（理論値19.65質量%）

（2）分子量（TOF-マスマスペクトル）

分子量456.5

（3）不純物元素分析（塩素：蛍光X線、ナトリウム：ICP-MS）

塩素100ppm以下、ナトリウム37ppb

（4）TG-DTA（Ar100ml/min、10℃/min昇温、サンプル量14.922mg）

50質量%減少温度307℃、336℃残渣0.39質量%

##### 【0039】

【実施例2】 トリス（第二ブチルシクロペンタジエニル）ランタンの製造

乾燥アルゴン置換した反応フラスコにヘキサンで十分に洗浄したナトリウムヒドライド 0.816 mol 及びテトラヒドロフラン 30 ml を仕込み、10℃以下の温度で第二ブチルシクロペンタジエン（ラセミ体）0.816 mol を滴下した。滴下後 30℃でガスの発生がなくなるまで攪拌して溶液を得た。該溶液を 10℃以下に冷やし、これを三塩化ランタン 0.204 mol 及びテトラヒドロフラン 30 ml に反応系の温度が 10℃を超えないように冷却しながら加えた。30 時間室温で攪拌後、固相を濾別した。得られた濾液を減圧留去により脱溶媒した後、遮光蒸留装置を用いて減圧蒸留を行った。100 Pa、留出蒸気温度 205～207℃のフラクションから淡黄色液体を 43.1 g（収率 42%）得た。得られた淡黄色液体について分析を行ったところ、該淡黄色液体は目的物であるトリス（第二ブチルシクロペンタジエニル）ランタンと同定された。分析結果を以下に示す。

**【0040】**

（分析結果）

（1）元素分析（CH：CHNアナライザー、金属分析：ICP-MS）

炭素 63.9 質量%（理論値 64.53 質量%）、水素 7.77 質量%（理論値 7.82 質量%）、ランタン 27.5 質量%（理論値 27.64 質量%）

（2）分子量（TOF-マスマススペクトル）

分子量 502.5

（3）不純物元素分析（塩素：蛍光X線、ナトリウム：ICP-MS）

塩素 100 ppm 以下、ナトリウム 22 ppb

（4）TG-DTA（Ar 100 ml/min、10℃/min 昇温、サンプル量 14.063 mg）

50 質量% 減少温度 301℃、334℃ 残渣 0.33 質量%

**【0041】**

【実施例 3】トリス（第二ブチルシクロペンタジエニル）プラセオジムの製造

乾燥アルゴン置換した反応フラスコにヘキサンで十分に洗浄したナトリウムヒドライド 0.158 mol 及びテトラヒドロフラン 50 ml を仕込み、10℃以下の温度で第二ブチルシクロペンタジエン（ラセミ体）0.158 mol を滴下した。滴下後 30℃でガスの発生がなくなるまで攪拌して溶液を得た。該溶液を 10℃以下に冷やし、これを三塩化プラセオジム 0.040 mol 及びテトラヒドロフラン 15 ml に反応系の温度が 10℃を超えないように冷却しながら加えた。10 時間室温で攪拌後、溶媒を留去して残渣を得た。該残渣にヘキサン 100 ml を加え、固相を濾別した。得られた濾液を減圧留去により脱溶媒した後、遮光蒸留装置を用いて減圧蒸留を行った。35 Pa、留出蒸気温度 170℃のフラクションから緑色液体を 11.3 g（収率 56%）得た。得られた緑色液体について分析を行ったところ、該緑色液体は目的物であるトリス（第二ブチルシクロペンタジエニル）プラセオジムと同定された。分析結果を以下に示す。

**【0042】**

（分析結果）

（1）元素分析（CH：CHNアナライザー、金属分析：ICP-MS）

炭素 64.0 質量%（理論値 64.28 質量%）、水素 7.71 質量%（理論値 7.79 質量%）、プラセオジム 27.7 質量%（理論値 27.93 質量%）

（2）分子量（TOF-マスマススペクトル）

分子量 504.5

（3）不純物元素分析（塩素：蛍光X線、ナトリウム：ICP-MS）

塩素 100 ppm 以下、ナトリウム 30 ppb

（4）TG-DTA（Ar 100 ml/min、10℃/min 昇温、サンプル量 14.632 mg）

50 質量% 減少温度 302℃、335℃ 残渣 0.90 質量%

**【0043】**

【実施例 4】トリス（第二ブチルシクロペンタジエニル）エルビウムの製造

乾燥アルゴン置換した反応フラスコにヘキサンで十分に洗浄したナトリウムハイドライド 0.158 mol 及びテトラヒドロフラン 50 ml を仕込み、10℃以下の温度で第二ブチルシクロペンタジエン（ラセミ体）0.158 mol を滴下した。滴下後 30℃でガスの発生がなくなるまで攪拌して反応液を得た。該反応液を 10℃以下に冷やし、これを三塩化エルビウム 0.040 mol 及びテトラヒドロフラン 15 ml に反応系の温度が 10℃を超えないように冷却しながら加えた。30 時間室温で攪拌後、溶媒を留去して残渣を得た。該残渣にヘキサン 50 ml を加え、固相を濾別した。得られた濾液を減圧留去により脱溶媒した後、遮光蒸留装置を用いて減圧蒸留を行った。40 Pa、留出蒸気温度 175℃のフラクションから褐色液体を 8.24 g（収率 39%）得た。得られた褐色液体について分析を行ったところ、該褐色液体は目的物であるトリス（第二ブチルシクロペンタジエニル）エルビウムと同定された。分析結果を以下に示す。

## 【0044】

（分析結果）

（1）元素分析（CH:CHNアナライザー、金属分析：ICP-MS）

炭素質量 61.0 質量%（理論値 61.09 質量%）、水素 7.26 質量%（理論値 7.40 質量%）、エルビウム 31.4 質量%（理論値 31.51 質量%）

（2）分子量（TOF-マスマススペクトル）

分子量 530.9

（3）不純物元素分析（塩素：蛍光X線、ナトリウム：ICP-MS）

塩素 100 ppm 以下、ナトリウム 44 ppm

（4）TG-DTA（Ar 100 ml/min、10℃/min 昇温、サンプル量 13.597 mg）

50 質量%減少温度 309℃、340℃残渣 0.99%

## 【0045】

〔評価例〕蒸気圧測定

上記の実施例 1、3 及び 4 それぞれで得た錯体、及び室温で液体であり同一分子量の比較化合物 1～4 について、蒸気圧測定を行った。蒸気圧測定は、系を一定の圧力に固定して液面付近の飽和蒸気温度を測定する方法により行った。結果を表 1～3 に示す。

## 【0046】

## 【表 1】

イットリウム錯体の比較

希土類金属錯体	蒸気圧(Pa/℃)
トリス(第二ブチルシクロペンタジエニル)イットリウム (実施例 1)	35/173
トリス(ブチルシクロペンタジエニル)イットリウム (比較化合物 1)	35/183
トリス(イソブチルシクロペンタジエニル)イットリウム (比較化合物 2)	35/178

## 【0047】

## 【表 2】

プラセオジウム錯体の比較

希土類金属錯体	蒸気圧(Pa/℃)
トリス(第二ブチルシクロペンタジエニル)プラセオジウム (実施例 3)	30/168
トリス(ブチルシクロペンタジエニル)プラセオジウム (比較化合物 3)	30/180

## 【0048】

【表 3】

## エルビウム錯体の比較

希土類金属錯体	蒸気圧(Pa/℃)
トリス(第二ブチルシクロペンタジエニル)エルビウム (実施例 4)	30/166
トリス(ブチルシクロペンタジエニル)エルビウム (比較化合物 4)	14/230

## 【0049】

## [実施例 5]

図 1 に示す CVD 装置を用いて、シリコンウエハ上に以下の製造条件で、イットリウム珪素複合酸化物薄膜を製造した。製造した薄膜について、膜厚及び組成を蛍光 X 線で測定した。測定結果を以下に示す。

## (製造条件)

イットリウム原料：上記実施例 1 で得たトリス (第二ブチルシクロペンタジエニル) イットリウム (原料温度；180℃、圧力；100～200 Pa、キャリアガス；アルゴン 200 sccm)、珪素原料：トリ (ジメチルアミノ) シラン (原料温度；20℃、圧力；0.1 MPa；キャリアガス；アルゴン 35 sccm)、酸化ガス：酸素 50 sccm、反応圧力：660 Pa、反応温度：450℃、成膜時間：2 分

## (測定結果)

膜厚；24 nm、組成比 (モル)；Y/Si = 1.00/1.06

## 【0050】

## [実施例 6]

テトラヒドロピランを金属ナトリウム線で乾燥した後、アルゴン気流下で、前留分 10 質量%及び釜残分 10 質量%をカットし、蒸留精製を行い水分量 1 ppm 未満の溶媒を得た。この溶媒 500 ml に上記実施例 2 で得たトリス (第二ブチルシクロペンタジエニル) ランタン 0.010 mol 及びテトラキス (1, 1-ジメチル-2-メトキシエトキシ) ハフニウム 0.04 mol をアルゴン気流下で配合して CVD 用原料を得た。該 CVD 用原料を用いて図 2 に示す CVD 装置により、シリコンウエハ上に以下の製造条件で、ランタンハフニウム複合酸化物薄膜を製造した。製造した薄膜について、上記実施例 1 と同様の測定を行った。測定結果を以下に示す。

## (製造条件)

気化室温度：195℃、原料流量：20 mg/分、酸素ガス流量：200 sccm、反応圧力：1000 Pa、反応時間：2 分、基板温度：450℃、キャリア Ar：200 sccm

## (測定結果)

膜厚；21 nm、組成比 (モル)；La/Hf = 1.00/3.87

## 【0051】

## [実施例 7]

エチルシクロヘキサンを金属ナトリウム線で乾燥した後、アルゴン気流下で、前留分 10 質量%及び釜残分 10 質量%をカットし、蒸留精製を行い水分量 1 ppm 未満の溶媒を得た。この溶媒 500 ml に上記実施例 3 で得たトリス (第二ブチルシクロペンタジエニル) プラセオジウム 0.250 mol をアルゴン気流下で配合して CVD 用原料を得た。この CVD 用原料を用いて図 2 に示す CVD 装置により、以下の条件及び工程で薄膜を製造した。得られた薄膜の膜厚を上記実施例 1 と同様の方法で測定した。測定結果を以下に示す。

## (条件)

反応温度 (基板温度)；450℃、反応性ガス；水蒸気

## (工程)

下記(1)～(4)からなる一連の工程を1サイクルとして、100サイクル繰り返し、最後に600℃で3分間アニール処理を行った。

(1) 気化室温度: 195℃、原料流量: 20mg/分、気化室圧力: 100Paの条件で気化させたCVD用原料の蒸気を導入し、系圧力100Paで1秒間堆積させる。

(2) 2秒間のアルゴンパージにより、未反応原料を除去する。

(3) 水蒸気を導入し、系圧力100Paで1秒間反応させる。

(4) 2秒間のアルゴンパージにより、未反応原料を除去する。

(測定結果)

膜厚: 16nm

【0052】

[実施例8]

エチルシクロヘキサンを金属ナトリウム線で乾燥した後、アルゴン気流下で、前留分10質量%及び釜残分10質量%をカットし、蒸留精製を行い水分量1ppm未満の溶媒を得た。この溶媒500mlに上記実施例4で得たトリス(第二ブチルシクロペンタジエニル)エルビウム0.250molをアルゴン気流下で配合してCVD用原料を得た。このCVD用原料を用いて図2に示すCVD装置により、以下の条件及び工程で薄膜を製造した。得られた薄膜の膜厚を上記実施例1と同様の方法で測定した。測定結果を以下に示す。

(条件)

反応温度(基板温度); 450℃、反応性ガス; 水蒸気

(工程)

下記(1)～(4)からなる一連の工程を1サイクルとして、40サイクル繰り返し、最後に600℃で3分間アニール処理を行った。

(1) 気化室温度: 195℃、原料流量: 20mg/分、気化室圧力: 100Paの条件で気化させたCVD用原料の蒸気を導入し、系圧力100Paで1秒間堆積させる。

(2) 2秒間のアルゴンパージにより、未反応原料を除去する。

(3) 水蒸気を導入し、系圧力100Paで1秒間反応させる。

(4) 2秒間のアルゴンパージにより、未反応原料を除去する。

(測定結果)

膜厚: 7nm

【0053】

上記実施例1～4及び評価例から明らかなように、得られた本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体は、室温で液体であり、耐熱性及び揮発性に優れていた。また、上記実施例5～8から明らかなように、本発明のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体を含有してなる薄膜形成用材料を用いて本発明の薄膜の製造方法により薄膜を製造したところ、良好な原料供給性及び組成制御性で薄膜を製造することができた。

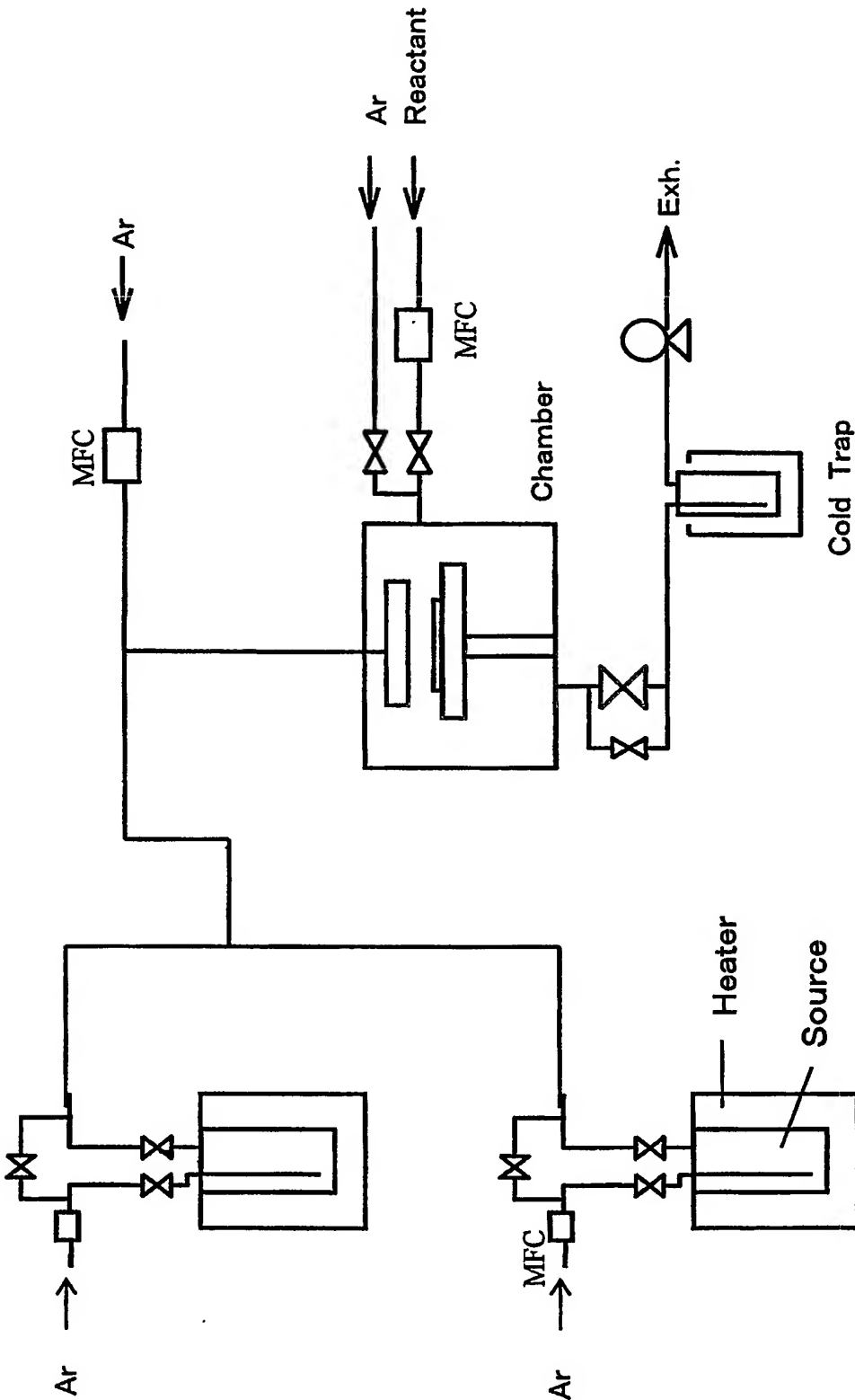
【図面の簡単な説明】

【0054】

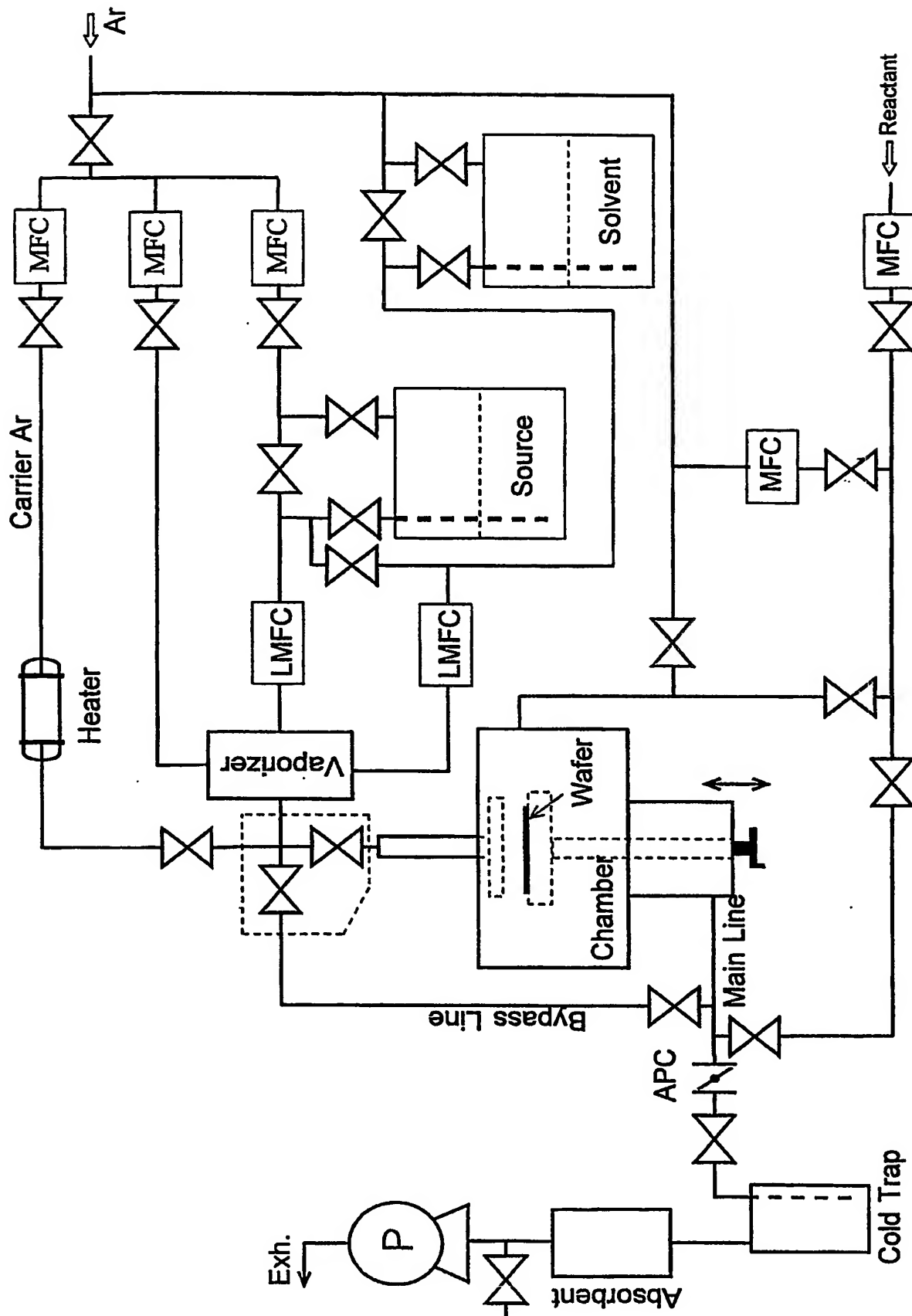
【図1】図1は、本発明の薄膜の製造方法に用いられるCVD装置の一例を示す概要図である。

【図2】図2は、本発明の薄膜の製造方法に用いられるCVD装置の別の例を示す概要図である。

【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】



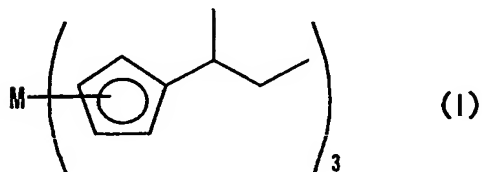
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性及び揮発性に優れ薄膜形成用原料に適した液体の希土類金属錯体、該希土類金属錯体を含有する薄膜形成用原料、及び該薄膜形成用原料を用いた薄膜の製造方法を提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表される希土類金属のトリス第二ブチルシクロペンタジエニル錯体。

【化 1】



(式中、Mは、希土類金属原子を表す。)

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 2 9 9 7 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 3 8 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

氏 名

旭電化工業株式会社